

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004448

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-030510
Filing date: 07 February 2005 (07.02.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2005年 2月 7日

出願番号
Application Number:

特願 2005-030510

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

JP 2005-030510

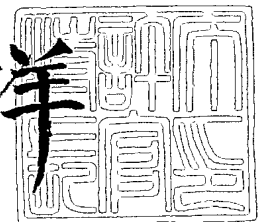
出願人
Applicant(s):

株式会社ブリヂストン

2005年 4月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 2004P12096
【提出日】 平成17年 2月 7日
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】 C08L 9/00
【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技術センター内
【氏名】 真崎 孝二
【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン
【代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 興作
【選任した代理人】
【識別番号】 100100125
【弁理士】
【氏名又は名称】 高見 和明
【選任した代理人】
【識別番号】 100101096
【弁理士】
【氏名又は名称】 徳永 博
【選任した代理人】
【識別番号】 100086645
【弁理士】
【氏名又は名称】 岩佐 義幸
【選任した代理人】
【識別番号】 100107227
【弁理士】
【氏名又は名称】 藤谷 史朗
【選任した代理人】
【識別番号】 100114292
【弁理士】
【氏名又は名称】 来間 清志
【電話番号】 03-3581-7383
【連絡先】 担当
【選任した代理人】
【識別番号】 100119530
【弁理士】
【氏名又は名称】 富田 和幸
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004- 74191
【出願日】 平成16年 3月16日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074997
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0412795

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも一方のゴムからなるゴム成分 (A) 100 質量部に対して、5 千～30 万の重量平均分子量 (ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算) を有する芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体 (B) 5～60 質量部を含んでなり、前記共重合体 (B) が 5～80 質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が 10～80 質量%であることを特徴とするゴム組成物。

【請求項 2】

ゴム成分 (A) の 50 質量%以上がスチレン-ブタジエン共重合体ゴムからなる請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 3】

ゴム成分 (A) が、30 万～150 万の重量平均分子量のスチレン-ブタジエン共重合体 (C) を 50 質量%以上含有しており、前記共重合体 (C) が 20～60 質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が 10～80 質量%であり、前記共重合体 (B) が 10～70 質量%の芳香族ビニル化合物からなり、前記共重合体 (C) と前記共重合体 (B) の芳香族ビニル化合物の含量の差が 30 質量%以下である請求項 1 又は 2 記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記共重合体 (C) が、20 質量%以上の芳香族ビニル化合物からなる乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体及び 20 質量%以上の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が 10 質量%以上である溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体の少なくとも 1 種である請求項 3 記載のゴム組成物。

【請求項 5】

共重合体 (B) の芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項 1～4 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 6】

共重合体 (B) のジエン化合物がブタジエンである請求項 1～5 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 7】

前記共重合体 (B) が溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴムである請求項 1～6 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 8】

前記共重合体 (B) が 2 万～20 万の重量平均分子量を有する請求項 1～7 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 9】

前記共重合体 (B) が 5 万～15 万の重量平均分子量を有する請求項 1～8 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 10】

さらに、ゴム成分 (A) 100 質量部に対して充填材 30～90 質量部を含んでなる請求項 1～9 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 11】

前記充填材がカーボンブラック及びシリカの少なくとも一方である請求項 10 記載のゴム組成物。

【請求項 12】

前記カーボンブラックが S A F クラス～H A F クラスである請求項 11 記載のゴム組成物。

【請求項 13】

前記共重合体 (B) 及び軟化剤の総量がゴム成分 (A) 100 質量部に対して 5～80 質量部である請求項 1～12 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 1 4】

前記共重合体（B）及び軟化剤の総量がゴム成分（A）1 0 0 質量部に対して 5 ～ 6 0 質量部である請求項 1 ～ 1 3 のいずれか一項記載のゴム組成物。

【請求項 1 5】

請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項記載のゴム組成物がトレッド部の少なくとも接地部分に用いられていることを特徴とする空気入りタイヤ。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム組成物及びこれを用いた空気入りタイヤ

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体を含むゴム組成物、及びかかるゴム組成物をトレッド部の接地部分に用いた空気入りタイヤに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、液状のスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（以下、単に「SBR」と称することがある。）には、主に分子量約1万のものが広く用いられる（例えば、特許文献1参照）。また、液状SBRは耐摩耗性のために用いられる（例えば、特許文献2参照）。貯蔵弾性率を改良する技術には、ポリエチレングリコールポリマレエート（PEGM）配合がある（例えば、特許文献3参照）。

【特許文献1】 特開昭61-203145号公報

【特許文献2】 特開平01-197541号公報

【特許文献3】 特開2003-176378号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明者は、従来の配合手法が、ゴム組成物の加工等の作業性、ゴム組成物の貯蔵弾性率及び損失係数において不十分であることを見出した。

【0004】

本発明の課題は、配合や混練、加工等の作業性を損なうことなく、高い貯蔵弾性率と低い損失係数とを有するゴム組成物を得ることである。

【0005】

また、本発明の課題は、配合や混練、加工等の作業性を損なうことなく、高い貯蔵弾性率と低い損失係数とを有すると共に、破壊強度の向上が安定して得られるゴム組成物を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも一方のゴムからなるゴム成分（A）100質量部に対して、5千～30万の重量平均分子量（ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算）を有する芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体（B）5～60質量部を含んでなり、前記共重合体（B）が5～80質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10～80質量%であることを特徴とするゴム組成物及びかかるゴム組成物を用いた空気入りタイヤに係るものである。

【0007】

本発明者は、上述の課題を解決するため、従来の配合手法を種々検討した。

その際、本発明者は、前記特許文献1記載のような従来の配合手法では、カーボンブラック（以下、「C/B」と称する。）の増量を行うことによってG'（貯蔵弾性率）が増加し、 $\tan \delta$ （損失係数）も増加してしまい、配合物のムーニー粘度（以下、「ML」と称する。）の増加が起り、加工性が低下することを知見した。

【0008】

また、本発明者は、前記特許文献2記載のように、高分子量のマトリクスとしてのSBRにインクレメント法でスチレンの組成分布を持たせたゴム組成物では、組成がテーパー構造をもつことになるため、このようなマトリクスポリマーはブロードな $\tan \delta$ 温度分散をもち、損失係数が不十分となることを知見した。なお、前記特許文献2記載のように乳化重合の液状SBRを組み合わせる場合、かかるSBRがブロードな分子量分布を持つ傾向があるため、損失係数に不利となることが知見された。

【0009】

さらに、本発明者は、前記特許文献3記載のPEGMの配合は、 G' を増加させるが、 $\tan \delta$ は同等で損失係数の改良効果が足りないことを知見した。

【0010】

本発明者は、上述の知見が、上記特許文献等記載の配合において、損失係数の改良を十分にしている原因であると考え、かかる知見の下、タイヤトレッド配合での検討を行い、種々の分子構造の芳香族ビニル化合物—ジエン化合物共重合体を検討したところ、所定の分子構造の比較的高分子量（10万程度）の共重合体を用いることにより、作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数との改良を両立できることを突き止め、本発明に到達した。

【0011】

また、本発明者は、上述のゴム組成物において、相溶性に優れたマトリクスが、ゴム組成物の破壊強度を高め、優れた貯蔵弾性率と損失係数の向上の安定性をもたらすことを知見した。

【0012】

上述のゴム組成物は、空気入りタイヤにおいて、高 G' と低 $\tan \delta$ との両立向上を可能とし、比較的高分子量の液状SBRを用いた乗用車用タイヤ（PSR）の汎用及び高性能トレッド配合とすることができる。しかしながら、マトリクスの非相溶化が起これば、破壊強度（以下、「TB」と称することがある。）の低下を起こす可能性がある。

【0013】

かかる知見の下、本発明者は、安定した相溶性を得るべく、マトリクスのミクロな分子構造について更に詳細に検討した。相溶性を高めるには種々の手段が考えられたが、マトリクスと液状共重合体とのミクロ構造を検討することで、上述のゴム組成物の構成を本質的に変えることなく、上述のゴム組成物の有用性を高めることができる。

【0014】

その結果、本発明者は、所定の芳香族ビニル化合物含量及びビニル結合量を有する共重合体（C）を含有するゴム成分（A）と、液状SBRのような所定の共重合体（B）とを含むゴム組成物において、共重合体（C）と共重合体（B）との芳香族ビニル化合物の含量の差を30質量%以下とすることによって、マトリクスとしてのゴム成分（A）と共重合体（B）との相溶性を高めることができることを突き止め、本発明に至った。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、通常のアロマオイルのような軟化剤に代えて所定の分子構造の芳香族ビニル化合物—ジエン化合物共重合体を配合することにより、作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数とを著しく改良することができる。

【0016】

また、本発明によれば、所定の共重合体（C）と所定の共重合体（B）とを用い、共重合体（C）と共重合体（B）との芳香族ビニル化合物の含量の差を30質量%以下とすることによって、マトリクスとしてのゴム成分（A）と共重合体（B）との相溶性が確保され、TB、 G' 及び $\tan \delta$ の向上を安定して得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

（1）ゴム組成物

ゴム成分（A）100質量部に対して、所定の共重合体（B）5～60質量部を含んでなる。

【0018】

（2）ゴム成分（A）

天然ゴム及び合成ジエン系ゴムのうち少なくとも1方のゴムからなる。各種のものが適用可能であるが、乳化重合又は溶液重合によるものが好ましい。また、耐摩耗性、耐熱性等の点で、ガラス転移温度 T_g が -60°C 以上のものが好ましい。

【0019】

合成ジエン系ゴムとしては、シス-1, 4-ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン共重合体、低シス-1, 4-ポリブタジエン、高シス-1, 4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロプレン、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム等を例示でき、天然ゴム及び合成ジエン系ゴムは、単独使用のみならずブレンドして使用できる。

【0020】

好ましいゴム成分(A)は、天然ゴム、シス-1, 4-ポリイソプレン、SBR、ポリブタジエンである。なお、ゴム成分(A)中、SBRが50質量%以上含まれていると、所定の共重合体(B)の組み合わせによる改良効果が明確になる点で好ましい。

【0021】

好ましくは、ゴム成分(A)は、30万~150万の重量平均分子量のスチレン-ブタジエン共重合体(C)を50質量%以上含有する。また、好ましくは、共重合体(C)は20~60質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10~80質量%である。かかるゴム成分(A)は、所定の範囲内において、相溶性を確保でき、TB、G'及び $\tan \delta$ の向上を安定して提供する。なお、ビスマレイミド配合(BMI)のもの(特開2001-131343号公報)は、所定の共重合体(B)を含有せず、G'を増加させるが、 $\tan \delta$ は同等で損失係数の改良効果が足りず、また、共重合体(B)との相溶性を問題とするものではない。

【0022】

好ましくは、共重合体(C)は、20質量%以上の芳香族ビニル化合物からなる乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体、又は20質量%以上の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10質量%以上である溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体である。

【0023】

(2) 芳香族ビニル化合物-ジエン化合物共重合体(B)

単量体である芳香族ビニル化合物とジエン化合物とが共重合した化合物である。5千~20万、又は5千~30万の重量平均分子量(ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算)を有する。共重合体(B)は、5~80質量%の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10~80質量%である。

【0024】

共重合体(B)は、好ましくは2万~15万、又は2万~20万の重量平均分子量、更に好ましくは5万~15万の重量平均分子量を有する。より高分子量のものが貯蔵弾性率及び損失係数に優れるが、15万以上、又は20万以上では作業性が低下する。また、分子量分布は狭いのが好ましい。広いと損失係数に劣る傾向が出る。

【0025】

5質量%未満か、又は80質量%を超える芳香族ビニル化合物、及び10質量%未満か、又は80質量%を超えるビニル結合量のジエン化合物からなる共重合体は、いずれも、所望の作業性、貯蔵弾性率及び損失係数の両立向上が不十分である。なお、ここに規定するビニル結合量は、ジエン化合物由来の構成単位中のビニル結合の量を示し、シス結合及びトランス結合で表される他の結合を含むすべての結合の量に占めるビニル結合の量の割合を示す。

【0026】

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。好ましいは、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレンが挙げられる。特に、スチレンが好ましい。

【0027】

ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等が用いられ、特に、ブタジエンが好ましい。

【0028】

好ましくは、共重合体 (B) は、5 千～20 万の重量平均分子量を有する。また、好ましくは、共重合体 (B) は 10～70 質量%の芳香族ビニル化合物からなる。また、好ましくは、共重合体 (C) と共重合体 (B) の芳香族ビニル化合物の含量の差は 30 質量%以下である。芳香族ビニル化合物の含量の差が 30 質量%を超えると、相溶性が低下し易く、十分な破壊強度が得られない可能性がある。

【0029】

共重合体 (B) は、所定の分子構造が与えられる限り、種々の製造方法によって得ることができる。共重合体 (B) は、各種液状、又は低分子量のポリマー又はゴムが適用可能であり、好ましくは、スチレンとブタジエンとを溶液重合することにより好適に製造される。特に好ましくは、共重合体 (B) は溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体ゴムである。

【0030】

工業的な方法を例示すると、有機リチウム化合物を開始剤として、炭化水素溶媒中で、所定の単量体を共重合させる方法である。例えば、共重合体 (B) は、槽型又は塔型の反応器中において、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物開始剤をエーテル又は第 3 級アミンの存在下で用いて、少量の 1, 2-ブタジエンを含む 1, 3-ブタジエンのようなジエン化合物と芳香族ビニル化合物とを共重合させることにより得ることができる。

【0031】

5 千～20 万、又は 5 千～30 万の分子量の液状 SBR (前記特許文献 2 参照) は知られているが、かかる SBR は、本発明にかかる所定の分子構造で規定される共重合体 (B) とは異なり、本発明にかかる所定の分子構造が貯蔵弾性率と損失係数との両立を可能にすることは明らかでない。かかる公知の液状 SBR (前記特許文献 2 参照) は、乳化重合により形成され、本発明にかかる所定の分子構造で規定される共重合体 (B) と異なり、一般にブロードな分子量分布が形成される。かかる SBR を配合したゴム組成物 (前記特許文献 2 参照) は、タイヤに加工された場合、損失係数が不利に働き、低燃費性に劣る。本発明では、共重合体 (B) が所定の分子構造を有すること等により、前記の低燃費性の問題は解消できる。

【0032】

また、インクレ法でスチレンの組成分布を持たせ、テーパー構造を有する高分子量マトリクス SBR (前記特許文献 2 参照) が知られているが、かかるマトリクスはブロードな $\tan \delta$ 温度分散をもち、かかるマトリクスを用いるゴム組成物 (前記特許文献 2 参照) は損失係数に劣る。本発明では、所定の分子構造で規定される共重合体 (B) を所定の配合量で用いる等により、前記損失係数の問題は解消できる。

【0033】

(3) 充填材

ゴム組成物は更に種々の充填材を含んでなることができる。充填材としては、C/B、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン等の少なくとも 1 種が用いられ、好ましくは C/B 及びシリカの少なくとも 1 方である。

【0034】

充填材は、ゴム成分 (A) 100 質量部に対して、30～90 質量部含むことができる。30 質量部未満では、加硫物の破壊特性及び耐摩耗性等が十分でなく、90 質量部を超えると、作業性等において好ましくないからである。充填材として用いられる C/B を例示すると、FEF、HAF、ISAF、SAF 等のクラスであり、特に好ましくは ISAF クラス～HAF クラス、又は SAF クラス～HAF クラスである。C/B とシリカとを併用する場合の配合比は、配合目的に応じて任意に変化させることができる。

【0035】

(4) 軟化剤

ゴム組成物は更に種々の軟化剤を含んでなることができる。軟化剤としては、プロセス油、例えば、パラフィン系、ナフテン系、アロマチック系等の少なくとも 1 種を用いることができ、破壊特性、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、また、低発熱性、

低温特性を重視する用途にはナフテン系又はパラフィン系がそれぞれ好ましい。

【0036】

好ましくは、共重合体（B）及び軟化剤の総量はゴム成分（A）100質量部に対して5～80質量部である。80質量部を超えると、加硫ゴムの破壊特性が低下する傾向がある。

【0037】

（5）その他の添加剤

ゴム組成物には、上記ゴム成分（A）、共重合体（B）、充填材の他、加硫促進剤、必要に応じて、ゴム工業で通常使用されているシランカップリング剤、加硫剤や、他の加硫促進剤、加硫促進助剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、老化防止剤、プロセス油、亜鉛華、ステアリン酸等を配合することができる。

【0038】

加硫剤としては、例えば、硫黄等が挙げられ、これらの使用量は、ゴム成分（A）100質量部に対し、硫黄分として0.1～10質量部、好ましくは0.5～5.0質量部である。0.1質量部未満では、加硫ゴムの破壊特性や耐摩耗性が低下し、10質量部を超えると、ゴム弾性が失われる傾向がある。

【0039】

（6）空気入りタイヤ

上記ゴム組成物は、空気入りタイヤ、特に、タイヤトレッド部、好ましくはトレッド部の少なくとも接地部分に用いることができる。

【0040】

液状SBRは主に分子量1万のものが現在適用されているが（前記特許文献1参照）、かかるSBRは、本発明にかかる所定の分子構造で規定される共重合体（B）とは異なり、本発明にかかる所定の分子構造が貯蔵弾性率と損失係数との両立を可能にすることは明らかでない。本発明のゴム組成物は、かかる従来技術の適用範囲を、所定の分子構造の比較的高分子量（5千～20万、又は5千～30万）の液状共重合体（B）を適用することによって拡大する。つまり、本発明では、タイヤトレッド配合に、所定の共重合体（B）を適用することができ、これによって、ゴム組成物としての作業性を損なわずに、高貯蔵弾性率（高G'）と低損失係数（低tanδ）とを両立向上させることができる。

【0041】

ゴム組成物は、液状SBR（2千～5万）の配合（C/B100質量部、軟化剤100質量部）（前記特許文献1参照）との差別化のため、前述のように、所定の共重合体（B）を用いるのはもちろんのこと、タイヤトレッド配合〔ISAF及びHAFクラス、又はSAF～HAFクラスのC/Bを30～90質量部（シリカ配合含有可）添加可能〕が用いられ、及び軟化剤+所定の共重合体（B）を5～80質量部添加可能である。

【0042】

G'向上の関連技術としては、PEGM配合（特許文献3）が既にあるが、本発明は、これらの技術を適用することもでき、これらの技術について、更に作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数とを両立改良できる技術として、所定の共重合体（B）を配合することができる。

【実施例】

【0043】

本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

（実施例1）

表1に示すトレッド部配合において、表2に示す共重合体（B）を用いてゴム組成物を作製し、空気入りタイヤの製造条件に従って加硫する。この例では、表1及び2に示すように、共重合体（B）は2万5千の重量平均分子量を有するSBRであり、25質量%のスチレンからなり、ブタジエンの部分のビニル結合量は65質量%である。かかるSBRを、ゴム成分〔SBR1500：JSR（株）製〕100質量部に対して30質量部含有させる。なお、充填材のC/BにはISAFクラスのものを65質量部用いる。

【0044】

(実施例 2～4)

表 2 に示すように、実施例 1 において、共重合体 (B) の重量平均分子量を、4 万 (実施例 2)、8 万 (実施例 3) 及び 12 万 (実施例 4) に変える以外は実施例 1 と同様にして、ゴム組成物を作製し、加硫する。

【0045】

重量平均分子量 8 万の液状共重合体は、例えば、以下のように作製することができる。

乾燥し、窒素置換された 800 mL の耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液 (16%)、スチレンのシクロヘキサン溶液 (21%) を、ブタジエン単量体 40 g、スチレン単量体 10 g となるように注入し、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0.66 ミリモルを注入し、これに、n-ブチルリチウム (BuLi) 1.32 ミリモルを加えた後、50℃の温水浴中で 1.5 時間重合する。重合転化率はほぼ 100% である。

この後、重合系に、更に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール 5 重量% 溶液 0.5 mL を添加し、反応を停止させる。その後、常法に従い乾燥することにより、重合体を得る。

【0046】

(比較例 1)

表 2 に示すように、実施例 1 において、共重合体 (B) に代えて、通常の軟化剤のアロマオイルを用いる以外は実施例 1 と同様にしてゴム組成物を作製し、加硫する。

(比較例 2 及び 3)

表 2 に示すように、実施例 1 において、共重合体 (B) の重量平均分子量を、4 千 (比較例 2) 及び 32 万 (比較例 3) に変える以外は実施例 1 と同様にして、ゴム組成物を作製し、加硫する。

【0047】

(評価)

実施例 1～4 及び比較例 1～3 のゴム組成物について、加工性、貯蔵弾性率及び損失係数を評価する。結果を表 2 に併せて示す。

加工性は、JIS K6300-1994 に準拠し、130℃にてゴム組成物のムーニー粘度 [ML₁₊₄ / 130℃] を測定し、比較例 1 を 100 として指数化して評価する。指数が小さいほど加工性が良好である。

貯蔵弾性率及び損失係数は、低発熱性粘弾性測定装置 (レオメトリックス社製) を使用し、温度 50℃、歪み 5%、周波数 15 Hz で G' 値及び tan δ を測定し、比較例 1 を 100 として指数化して評価する。

【0048】

【表 1】

配合	質量部
SBR* ¹	100
C/B* ²	65
ステアリン酸	2
亜鉛華	3
老化防止剤* ³	1
加硫促進剤* ⁴	0.4
加硫促進剤* ⁵	1
硫黄	1.75
共重合体(B)	30

*1: SBR1500 [JSR (株) 製]

*2: ISAF、シースト 3H、東海カーボン (株) 製

*3: ノクラック 6C

*4: ノクセラー D

*5: ノクセラー NS

【0049】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
共重合体(B)	SBR 25/65	SBR 25/65	SBR 25/65	SBR 25/65	(アロマオイル) —	SBR 25/65	SBR 25/65
種類 St/Vi	25	40	80	120	—	4	220
分子量($\times 10^3$)	87	90	97	102	100	85	130
(1)加工性 ML ₁₊₄ (指数)	107	113	118	125	100	97	118
(2)貯蔵弾性率 G' (指数)	95	90	82	77	100	98	78
(3)損失係数 tan δ (指数)							

【0050】

表 2 に示すように、実施例 1～4 のゴム組成物は、実施例 4 での加工性が比較例 1 に対してわずかに劣るもののほとんど遜色がなく、加工性、貯蔵弾性率及び損失係数の評価のいずれにおいても十分に満足できる。一方、比較例 1～3 のゴム組成物には明らかに不十分な性能が認められる。

【0051】

(実施例 5～7)

良好な相溶性のゴム組成物をトレッド配合において製造する。

ゴム成分 (A) としての SBR [実施例 5: 実施例 1～4 と同様の JSR (株) 製の #1500 (乳化重合 SBR 重量平均分子量 45 万) (スチレン量 (St) / ビニル結合量 (Vi) = 23.5 質量% / 18 質量%) 及び実施例 6: JSR 社製の #0202 (乳化重合 SBR 重量平均分子量 45 万) (St / Vi = 45.0 質量% / 18 質量%) 100

質量部に対し、共重合体 (B) としての SBR [実施例 3 と同様の重量平均分子量 8 万 ($S_t/V_i = 25$ 質量%/65 質量%)] を 15 質量部含有させる。

また、実施例 7 のゴム成分 (A) としては、以下のようにして調製した SBR* ($S_t/V_i = 25/60$) を用い、実施例 5 と同様に共重合体 (B) を含有させる。

乾燥し、窒素置換された 800 mL の耐圧ガラス容器に、ブタジエンのシクロヘキサン溶液 (16%)、スチレンのシクロヘキサン溶液 (21%) を、ブタジエン単量体 40 g、スチレン単量体 10 g となるように注入し、2, 2-ジテトラヒドロフリルプロパン 0.12 ミリモルを注入し、これに、n-ブチルリチウム (BuLi) 0.24 ミリモルを加えた後、50℃の温水浴中で 1.5 時間重合する。重合転化率はほぼ 100% である。

この後、重合系に、更に、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール (BHT) のイソプロパノール 5 重量% 溶液 0.5 mL を添加し、反応を停止させる。その後、常法に従い乾燥することにより、重合体を得る。

【0052】

上記組成物には、実施例 1~4 と同様に、C/B [東海カーボン (株) 製、HAF クラス、商標シースト KH (N339)] 27 質量部、シリカ [日本シリカ工業 (株) 製、商標: ニプシル AQ] 27 質量部、カップリング剤 [デグサ社製、商標: Si69、ビス (3-トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド (S の平均数 3.8) 又は商標: Si75、一分子中の S の数が平均 2.4 であるビス (3-トリエトキシシリルプロピル) ポリスルフィドの混合物] 2.5 質量部、ステアリン酸 2 質量部、老化防止剤 6C [N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン] 1 質量部を配合してマスターバッチを調製し、さらに、亜鉛華 3 質量部、加硫促進剤 DPG (ジフェニルグアニジン) 0.8 質量部、加硫促進剤 DM (ジベンゾチアジルスルフィド) 1 質量部、加硫促進剤 NS (N-tert-ブチル-2-ペンゾチアジルスルフェンアミド) 1 質量部及び硫黄 1.5 質量部を配合して、ゴム組成物を調製する。これを 160℃、15 分間の条件で加硫し、加硫ゴムの物性を測定する。

【0053】

(比較例 4)

実施例 5 において、共重合体 (B) をアロマオイルに変える以外は、実施例 5 と同様にしてゴム組成物を作製し、加硫する。

(比較例 5)

実施例 6 において、共重合体 (B) をアロマオイルに変える以外は、実施例 6 と同様にしてゴム組成物を作製し、加硫する。

(比較例 6)

実施例 7 において、共重合体 (B) をアロマオイルに変える以外は、実施例 7 と同様にしてゴム組成物を作製し、加硫して、物性を測定する。

【0054】

(評価)

実施例 5~7 及び比較例 4~6 のゴム組成物について、実施例 1 と同様にして、加硫ゴムの物性を測定する。結果を表 3 に示す。

物性は、実施例 1~4 での加工性に代えて、破壊強度 (TB) を測定し、貯蔵弾性率 (G') 及び損失係数 ($\tan \delta$) については、実施例 1 と同様に評価する。比較例 4 を 100 として指数化し、貯蔵弾性率は指数が大きいほど操縦安定性が良好になることを、損失係数は指数が小さいほど低燃費性が良好になることを示す。

破壊強度 (TB) は、JIS K6301-1995 に従って測定する。比較例 4 を 100 として指数化し評価する。指数が大きいほど破壊強度が良好である。

【0055】

【表 3】

	実施例5	実施例6	実施例7	比較例4	比較例5	比較例6
共重合体(C)	#1500	#0202	SBR*	#1500	#0202	SBR*
共重合体(B)	SBR	SBR	SBR	(アロマオイル)	(アロマオイル)	(アロマオイル)
St/Vi	25/65	25/65	25/65	—	—	—
分子量($\times 10^3$)	80	80	80	—	—	—
TB(指数)	113	120	125	100	104	103
G'(指数)	120	128	130	100	107	109
$\tan \delta @ 50^\circ\text{C}$ (指数)	90	89	82	100	105	95

【0056】

表3に示すように、実施例5～7のゴム組成物は、TB、G'及び $\tan \delta$ の評価のいずれにおいても十分に満足でき、安定したTBが示される。一方、比較例4～6のゴム組成物には期待できる物性の向上は見られない。

【0057】

なお、共重合体(C)：乳化重合SBR〔JSR(株)製の#1500(乳化重合SBR重量平均分子量45万)(スチレン量(St)/ビニル結合量(Vi)=23.5質量%/18質量%)〕100質量部に対し、共重合体(B)としてのSBR〔重量平均分子量8万(St/Vi=65質量%/65質量%)〕を15質量部含有させる条件では、芳香族ビニル化合物の含量の差が41.5質量%となり、共重合体(B)をアロマオイルに代えた組成物(物性指数を100とする。)に比べ、貯蔵弾性率で115/100の割合での向上、損失係数で105/100の割合での低下、また、破壊強度で90/100の割合での低下が見られたが、他の相溶性向上等の適切な手段を加える余地があると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明のゴム組成物は、スチレンやブタジエン等の通常の原料を用いて製造することができ、混練等の作業性を損なわずに、タイヤのトレッド部等に加工され、所定の優れた性能を発揮し、汎用性がある。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】作業性を損なうことなく、貯蔵弾性率と損失係数とに優れた性能を発揮するゴム組成物を得る。

【解決手段】天然ゴム及び合成ジエン系ゴムの少なくとも一方のゴムからなるゴム成分（A）100質量部に対して、5千～30万の重量平均分子量（ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算）を有する芳香族ビニル化合物－ジエン化合物共重合体（B）5～60質量部を含んでなり、前記共重合体（B）が、5～80質量％の芳香族ビニル化合物からなり、ジエン化合物の部分のビニル結合量が10～80質量％であることを特徴とするゴム組成物を提供する。かかるゴム組成物は、空気入りタイヤのトレッド部配合に用いることができる。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2005-030510
受付番号	50500210778
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 17 年 2 月 10 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000005278
【住所又は居所】	東京都中央区京橋 1 丁目 10 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社ブリヂストン

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100072051
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビル ディング 7 階
【氏名又は名称】	杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】	100100125
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビル ディング 7 階 杉村萬國特許事務所内
【氏名又は名称】	高見 和明

【選任した代理人】

【識別番号】	100101096
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビル ディング 7 階 杉村萬國特許事務所内
【氏名又は名称】	徳永 博

【選任した代理人】

【識別番号】	100086645
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビル ディング 7 階 杉村萬國特許事務所
【氏名又は名称】	岩佐 義幸

【選任した代理人】

【識別番号】	100107227
【住所又は居所】	東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビル ディング 7 階 杉村萬國特許事務所内
【氏名又は名称】	藤谷 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100114292

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビル
ディング 7 階 杉村萬国特許事務所内

【氏名又は名称】 来間 清志

【選任した代理人】

【識別番号】 100119530

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関 3 丁目 2 番 4 号 霞山ビル
ディング 7 階 杉村萬国特許事務所内

【氏名又は名称】 富田 和幸

特願 2 0 0 5 - 0 3 0 5 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン